

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08K 5/06, C08L 57/00, C09D 5/02, C04B 40/00</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/15616</b> (43) Date de publication internationale: <b>1er mai 1997 (01.05.97)</b>
(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR96/01640</b>		(81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Date de dépôt international: <b>21 octobre 1996 (21.10.96)</b>		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(30) Données relatives à la priorité: <b>95/12589 25 octobre 1995 (25.10.95) FR</b>			
(71) Déposant: <b>RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).</b>			
(72) Inventeurs: <b>GUERIN, Gilles; 17, avenue Edouard-Detaille, F-95600 Eaubonne (FR). MORVAN, Mikel; 30-32, rue de Belfort, F-92400 Courbevoie (FR). COLOMBET, Jean-François; Bâtiment Athos, 13, boulevard Richelieu, F-92500 Rueil-Malmaison (FR).</b>			
(74) Mandataire: <b>DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).</b>			
(54) Title: <b>WATER-REDISPERSIBLE POWDERED FILM-FORMING POLYMER COMPOSITION</b>			
(54) Titre: <b>COMPOSITION PULVERULENT REDISPERSABLE DANS L'EAU DE POLYMERES FILMOGENES</b>			
(57) Abstract			
Water-redispersible powdered compositions including a powder of at least one water-insoluble film-forming polymer prepared from at least one ethylenically unsaturated monomer, at least one non-ionic surfactant selected from polyoxyalkylene derivatives, and at least one water-soluble compound selected from polyelectrolytes belonging to the weak polyacid family, are disclosed.			
(57) Abrégé			
La présente invention a pour objet des compositions pulvérulentes redispersables dans l'eau comprenant: une poudre d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthyénique; au moins un tensio-actif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés; au moins un composé hydrosoluble choisi parmi les polyélectrolytes appartenant à la famille des polyacides faibles.			

***UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION***

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizstan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**COMPOSITION PULVERULENT REDISPERSABLE DANS L EAU DE POLYMERES FILMOGENES**

5

La présente invention a pour objet des poudres redispersables dans l'eau de polymères filmogènes préparés à partir de monomères à insaturation éthylénique, leur procédé de préparation et leur utilisation.

10 On connaît déjà des poudres redispersables obtenues par pulvérisation et séchage de dispersions de polymères filmogènes acryliques, et surtout de dispersions de polymères d'esters vinyliques.

15 Les polymères filmogènes préparés à partir de monomères à insaturation éthylénique sont utilisés fréquemment comme adjuvants dans les compositions de liants minéraux hydrauliques pour en améliorer la mise en oeuvre et les propriétés après durcissement telles que l'adhésion sur divers substrats, l'étanchéité, la souplesse, les propriétés mécaniques.

20 Les poudres redispersables présentent l'avantage par rapport aux dispersions aqueuses de pouvoir être prémélangées avec le ciment sous forme de compositions pulvérulentes prêtes à l'emploi utilisables par exemple pour la fabrication de mortiers et bétons destinés à être accrochés sur des matériaux de construction, ou pour la fabrication de mortiers-colles ou pour la réalisation d'enduits de protection et de décoration à l'intérieur ou à l'extérieur des bâtiments.

25 Pour parvenir à obtenir des poudres ne s'agglomérant pas au cours du stockage sous l'effet de la pression et de la température et convenablement redispersables dans l'eau, on a coutume de leur adjoindre des quantités relativement importantes de substances inertes et de colloïdes protecteurs.

30 Ainsi, il a déjà été proposé d'ajouter aux dispersions, avant pulvérisation, des produits de condensation mélamine-formaldéhyde-sulfonate (US-A-3784648) ou naphtalène-formaldéhyde-sulfonate (DE-A-3143070) et/ou des copolymères vinylpyrrolidone-acétate de vinyl (EP-078449).

Le brevet français FR-A-2 245 723 vise une préparation séchée par congélation, stable et dispersable dans l'eau contenant une poudre d'un latex de polymère et un agent dispersant hydrosoluble qui est un saccharide.

35

Le but de la présente invention est de proposer une nouvelle composition pulvérulente redispersable totalement ou presque totalement dans l'eau, qui soit à base d'un polymère filmogène préparé à partir de monomères à insaturation éthylénique.

Un autre but de la présente invention est de proposer une poudre redispersable du type ci-dessus qui soit stable au stockage sans agglomération.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de préparation des poudres de type ci-dessus à partir de latex de polymère filmogène.

5 Un autre but de la présente invention est de proposer une poudre redispersable du type ci-dessus qui, sous forme de poudre ou après éventuelle redispersion dans l'eau sous forme de pseudo latex, soit utilisable dans tous les domaines d'application des latex pour réaliser des revêtement (notamment peintures, composition de couchage du papier) ou des compositions adhésives (notamment adhésifs sensibles à la pression, 10 colles carrelage).

10 Un autre but de la présente invention est de proposer une poudre redispersable du type ci-dessus (ou le pseudo-latex en découlant) plus particulièrement en vue de son utilisation comme additifs à des liants hydrauliques du type mortiers ou bétons.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne en effet 15 une composition pulvérulente redispersable dans l'eau comprenant :

- une poudre d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique,

- au moins un tensio-actif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés,

- au moins un composé hydrosoluble choisi parmi les polyélectrolytes appartenant 20 à la famille des polyacides faibles.

L'invention a de même pour objet un procédé de préparation de telles compositions consistant à :

- éliminer l'eau d'un émulsion aqueuse constituée dudit polymère filmogène insoluble dans l'eau préparé par polymérisation en émulsion aqueuse et comportant au 25 moins un tensio-actif non ionique, au moins un composé hydrosoluble et éventuellement au moins un tensio-actif supplémentaire ou un agent anti-mottant,

- et pulvériser le résidu sec en une poudre de granulométrie désirée.

Les compositions selon l'invention présentent l'avantage de se redisperser spontanément dans l'eau, pour donner à nouveau une émulsion présentant une 30 granulométrie voisine de celle de l'éulsion initiale.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

35 L'invention concerne tout d'abord une composition pulvérulente redispersable dans l'eau comprenant :

- une poudre d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique,

- au moins un tensio-actif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés,

- au moins un composé hydrosoluble choisi parmi les polyélectrolytes appartenant à la famille des polyacides faibles.

Les polymères filmogènes insolubles dans l'eau sont préparés à partir de monomères à insaturation éthylénique, notamment de type vinylique et/ou acrylate.

5 Les polymères filmogènes insolubles dans l'eau sont de préférence des homopolymères vinylique ou acrylate, ou des copolymères acétate de vinyle, styrène/butadiène, styrène/acrylate, acrylate et styrène/butadiène/acrylate.

10 Les polymères filmogènes ont de préférence une température de transition vitreuse comprise entre environ -20°C et +50°C, de préférence entre 0°C et 40°C. Ces polymères peuvent être préparés de manière connue en soi par polymérisation en émulsion de monomères à insaturation éthylénique à l'aide d'amorceurs de polymérisation et en présence d'agents émulsifiants et/ou dispersants usuels. La teneur en polymère dans l'émulsion se situe généralement entre 30 et 70% en poids, plus spécifiquement entre 35 et 65% en poids.

15 A titre de monomères, on peut citer les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ; les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène. Ces monomères peuvent être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique.

20 A titre d'exemples non limitatifs de monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène on peut citer l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène ; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "versatate" 25 (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanoïls possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de 30 vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène.

La polymérisation en émulsion des monomères est mise en œuvre en présence d'un émulsifiant et d'un initiateur de polymérisation.

35 Les monomères mis en œuvre peuvent être introduits en mélange ou séparément et simultanément dans le milieu réactionnel, soit avant le début de la polymérisation en une seule fois, soit au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu.

En tant qu'agent émulsifiant, on met en œuvre généralement les agents anioniques classiques représentés notamment par les sels d'acides gras, les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfates, les alkylarylsulfonates, les arylsulfates, les arylsulfonates, les sulfosuccinates, les alkylphosphates de métaux alcalins, les sels de l'acide abiotique hydrogénés ou non. Ils sont employés à raison de 5 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total des monomères.

L'initiateur de polymérisation en émulsion, qui est hydrosoluble, est représenté plus particulièrement par les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, l'hydroperoxyde de paramenthane, 10 et par les persulfates tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium. Il est employé en quantités comprises entre 0,05 et 2% en poids par rapport au total des monomères. Ces initiateurs sont éventuellement associés à un réducteur, tel que le bisulfite ou le formaldéhydesulfonate de sodium, les polyéthylèneamines, les sucres : dextrose, saccharose, les sels métalliques. Les 15 quantités de réducteur utilisés varient de 0 à 3% en poids par rapport au poids total des monomères.

La température de réaction, fonction de l'initiateur mis en œuvre, est généralement comprise entre 0 et 100°C, et de préférence, entre 30 et 70°C.

On peut utiliser un agent de transfert dans des proportions allant de 0 à 3% en 20 poids par rapport au(x) monomère(s), généralement choisi parmi les mercaptans tels que le N-dodécylmercaptopante, le tertiododécylmercaptopante ; le cyclohexène ; les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone. Il permet de régler la proportion de polymère greffé et la longueur des chaînes moléculaires greffées. Il est ajouté au milieu réactionnel soit avant la polymérisation, soit 25 en cours de polymérisation.

Selon un mode préféré de l'invention, le polymère filmogène de la composition selon l'invention présente une surface faiblement carboxylée et donc un taux d'acidité de surface faible.

Ainsi, il présente de préférence un taux d'acidité de surface d'au plus 30 100 microéquivalent de fonction -COOH par gramme de polymère, de préférence d'au plus 50 microéquivalent de fonction -COOH par gramme de polymère.

Les compositions pulvérulentes selon l'invention comprennent en outre au moins un tensio-actif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés.

35 Plus particulièrement, on peut citer :

- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

- les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

5      - les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

Le nombre de motifs oxyéthylène (OE) et/ou oxypropylène (OP) de ces tensio-actifs non ioniques varie habituellement de 2 à 100 selon la HLB (balance hydrophilie/lipophilie) souhaitée. Plus particulièrement, le nombre de motifs OE et/ou OP se situe entre 2 et 50. De préférence, le nombre de motifs OE et/ou OP est compris entre 10 et 50.

10      Les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés comprennent généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres. De préférence, ces motifs sont des motifs éthoxylés.

15      Les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés peuvent être des triglycérides d'origine végétale ou animale (tels que le saindoux, le suif, l'huile d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de poisson, l'huile de palme, l'huile de pépin de raisin, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noix de coco) et sont de préférence éthoxylés.

20      Les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters d'acide gras (tels que par exemple l'acide oléique, l'acide stéarique), et sont de préférence éthoxylés.

Les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters du sorbitol cyclisé d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique, et sont de préférence éthoxylés.

25      Le terme triglycéride éthoxylé vise dans la présente invention, aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol.

De même, le terme acide gras éthoxylé inclue aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol.

30      Les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées ont généralement de 10 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylées.

35      Les alkylphénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont généralement 1 ou 2 groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer notamment les groupes octyles, nonyles ou dodécyles.

A titre d'exemples de tensio-actifs non ioniques du groupe des alkylphénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, des di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés et des tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, on peut citer notamment le di(phényl-1

éthyl)phénol éthoxylé avec 5 motifs OE, le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 10 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 16 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 20 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 25 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 40 motifs OE, les tri(phényl-1 éthyl)phénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, le nonylphénol éthoxylé avec 2 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 4 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 6 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 9 motifs OE, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 30 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 40 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 55 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 80 motifs OE + OP.

Les compositions pulvérulentes selon l'invention comprennent en outre au moins un composé hydrosoluble choisi parmi les polyélectrolytes appartenant à la famille des 15 polyacides faibles.

Par polyacide faible, on entend des polyacides présentant un pKa compris entre 3 et 6.

Plus particulièrement, ce composé est un solide.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ce composé hydrosoluble 20 est choisi parmi les polyélectrolytes de nature organique issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale suivante :



formule dans laquelle  $R_i$ , identiques ou différents représentent H, CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>H, 30 (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CO<sub>2</sub>H avec n = 0 à 4.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les acides acrylique, métacrylique, maléique, fumrique, itaconique, crotonique.

Conviennent également à l'invention, les copolymères obtenus à partir des monomères répondant à la formule générale précédente et ceux obtenus à l'aide de ces 35 monomères et d'autres monomères, en particulier les dérivés vinyliques comme les alcools vinyliques et les vinyl amides telle que la vinylpyrrolidinone. On peut également citer les copolymères obtenus à partir d'alkyle vinyl éther et d'acide maléique ainsi que ceux obtenus à partir de vinyl styrène et d'acide maléique qui sont notamment décrits

dans l'encyclopédi KIRK-OTHMER intitulé "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY" - Volume 18 - 3 ème édition - Wiley interscience publication - 1982.

Conviennent également à l'invention les polymères peptidiques dérivés de la polycondensation d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique et glutamique ou des précurseurs des diaminodiacides. Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et / ou glutamique et d'aminoacides autres. Parmi les aminoacides copolymérisables, on peut citer la glycine, lalanine, la leucine, l'isoleucine, la phényl alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine, ...

Les polyélectrolytes préférés présentent un degré de polymérisation faible.

La masse moléculaire en poids des polyélectrolytes est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole. De préférence, elle est comprise entre 1000 et 5000 g/mole.

Bien entendu, il est tout à fait envisageable d'utiliser ces différents types de composés hydrosolubles en combinaison.

Les compositions pulvérulentes de la présente invention peuvent contenir en outre un tensio-actif supplémentaire ionique.

Les tensio-actifs supplémentaires ioniques peuvent plus particulièrement être des agents tensio-actifs amphotères, les alkyl-bétaïnes, les alkyldiméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamido-propyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkyl-amphodipropionates, les alkylsultaïnes ou les alkylamidopropyl-hydroxysultaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphionic XL® commercialisé par Rhône-Poulenc, Ampholac 7T/X® et Ampholac 7C/X® commercialisés par Berol Nobel.

Les compositions selon l'invention peuvent en outre comprendre au moins un agent tensio-actif supplémentaire anionique. Ainsi on peut utiliser des sels hydrosolubles d'alkylsulfates, d'alkyléthersulfates, les alkylséthionate et les alkyltaurates ou leurs sels, les alkylcarboxylates, les alkylsulfosuccinates ou les alkylsuccinamates, les alkylsarcosinates, les dérivés alkylés d'hydrolysats de protéines, les acylaspartates, les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther.

Le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, ou un groupement ammonium  $\text{NR}_4^+$  avec R,

identiques ou différents, représentant un radical alkyle substitué ou non par un atome d'oxygène ou d'azote.

Il est possible d'ajouter à la composition pulvérulente selon l'invention, tout additif classique selon le domaine d'application desdites compositions.

5 Dans les compositions pulvérulentes selon l'invention, la teneur en poudre de polymère filmogène est comprise, de manière avantageuse, entre 40 et 90 parties en poids dans la composition pulvérulente. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la teneur en poudre de polymère filmogène est d'au moins 70 parties en poids.

10 La quantité de tensio-actif non ionique varie en général entre 0,2 et 30 parties en poids dans la composition pulvérulente. De préférence, cette teneur est comprise entre 1 et 20 parties en poids, encore plus préférentiellement entre 2 et 10 parties.

La quantité de composé hydrosoluble varie en général entre 7 et 50 parties en poids dans la composition pulvérulente. Selon une variante particulière, cette quantité 15 est comprise entre 8 et 25 parties en poids.

Le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif non ionique et le composé hydrosoluble, est compris en général entre 30 / 70 et 10 / 90.

Dans le cas où la composition pulvérulente de l'invention comprend au moins un tensio-actif supplémentaire, le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif non ionique et le ou les tensio-actifs supplémentaires, est compris en général entre 5 et 20 10.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une charge minérale présentant une granulométrie inférieure à 10 µm environ, de préférence inférieure à 3 µm.

25 Comme charge minérale, on recommande d'utiliser une charge choisie notamment parmi le carbonate de calcium, le kaolin, le sulfate de baryum, l'oxyde de titane, le talc, l'alumine hydratée, la bentonite et le sulfatoaluminat de calcium (blanc satin), la silice.

La présence de ces charges minérales favorise la préparation de la poudre et sa stabilité au stockage en évitant l'aggrégation de la poudre, c'est-à-dire son mottage.

30 On peut ajouter cette charge minérale directement à la composition pulvérulente ou elle peut être issue du procédé de préparation de la composition. La quantité de charge minérale peut être comprise entre 0,5 et 60, de préférence de 10 et 20 parties en poids, pour 100 parties de poudre de polymère filmogène insoluble dans l'eau.

35 Les compositions pulvérulentes obtenues sont stables au stockage ; elles peuvent être aisément redispersées dans l'eau sous forme de pseudo-latex et utilisées directement sous forme de poudre ou sous forme de pseudo-latex dans tous les domaines d'application connus des latex.

L procédé de préparation de la composition pulvérulent va maintenant être décrit.

Comme indiqué précédemment, le procédé consiste à :

- éliminer l'eau d'une émulsion aqueuse constituée d'un polymère filmogène insoluble dans l'eau préparé par polymérisation en émulsion aqueuse et comportant au moins un tensio-actif non ionique, au moins un composé hydrosoluble et éventuellement au moins un tensio-actif supplémentaire ou un agent anti-mottant,
- et à pulvériser le résidu sec en une poudre de granulométrie désirée.

Bien évidemment, dans le cas où des additifs classiques sont utilisés, on peut les ajouter lors de la formation de l'émulsion.

On part d'une émulsion aqueuse de la poudre de polymère filmogène insoluble dans l'eau obtenue par polymérisation en émulsion telle que définie précédemment. Ce type d'émulsion est communément appelée latex.

On ajoute à cette émulsion aqueuse les autres composants de la composition pulvérulente : tensio-actif non ionique, composé hydrosoluble, éventuellement le tensio-actif supplémentaire et/ou l'agent anti-mottant. Les teneurs respectives des divers constituants sont choisies de telle sorte que les compositions pulvérulentes séchées présentent la composition définie auparavant. De préférence, on part d'une émulsion présentant un extrait sec (polymère filmogène + tensio-actif non ionique + composé hydrosoluble + tensio-actif supplémentaire + agent anti-mottant) compris entre 10 et 70 % en poids, encore plus préférentiellement entre 40 et 60 %.

L'eau de cette émulsion est ensuite éliminée et le produit obtenu pulvérisé pour obtenir une poudre. Les étapes d'élimination de l'eau de l'émulsion de latex et d'obtention d'une poudre peuvent être séparées ou concomitantes. Ainsi, on peut utiliser un procédé de congélation, suivie d'une étape de sublimation, ou de lyophilisation, de séchage ou de séchage par atomisation (pulvérisation - séchage).

Le séchage par atomisation est le procédé préféré car il permet d'obtenir directement la poudre à la granulométrie désirée sans passer nécessairement par l'étape de broyage. La granulométrie de la poudre est généralement inférieure à 500 µm.

Le séchage par atomisation peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud.

La température d'entrée du gaz chaud (en général de l'air), en tête de colonne, est de préférence comprise entre 100 et 115°C et la température de sortie est de préférence comprise entre 55 et 65°C.

La charge minérale peut être ajoutée à l'émulsion aqueuse de polymère de départ. Tout ou partie de la charge minérale peut également être introduite lors de l'étape de

pulvérisation dans le procédé de séchage par atomisation. Il est possible enfin d'ajouter la charge minérale directement à la composition pulvérulente finale.

Dans la plupart des cas, les compositions pulvérulentes selon l'invention sont totalement redispersables dans l'eau à température ambiante par simple agitation. Par 5 totalement redispersables, on entend une poudre conforme à l'invention qui après addition d'une quantité adaptée d'eau permet d'obtenir un pseudo-latex dont la granulométrie des particules est sensiblement identique à la granulométrie des particules de latex présentes dans l'émulsion de départ.

10 L'invention concerne également le pseudo-latex obtenu par redispersion dans l'eau d'une composition pulvérulente telle que définie précédemment.

15 Enfin, l'invention concerne l'utilisation des compositions pulvérulentes décrites ci-dessus dans l'industrie du bâtiment comme additifs aux mélanges de liants minéraux hydrauliques pour la réalisation d'enduits de protection et de décoration, des mortiers-colles et des ciments-colles destinés à la pose de carrelages et de revêtements de sols. Elles s'avèrent particulièrement bien adaptées à la préparation de produits en poudre prêts à l'emploi à base de ciment ainsi que de plâtre.

20 Les compositions pulvérulentes de l'invention ou les pseudo-latex en dérivant sont utilisables en outre dans tous les autres domaines d'application des latex, plus particulièrement dans le domaine des adhésifs, du couchage du papier et des peintures. Les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent comporter en outre les additifs usuels, en particulier des biocides, des microbiostats, des bactériostatiques, et des antimousses silicones et organiques.

25

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

### **EXEMPLES**

30 **Exemple 1**

Dans un mélangeur, on prépare l'émulsion suivante :

	<u>Composition</u>	<u>% en poids</u>
35	latex styrène/butadiène (*)	80
	nonyl phénol éthoxylé avec 10 motifs OE (**)	1,2
	acide polyacrylique (**)(Mw = 2000)	8,8
	eau	10

5 (\*) le latex styrène/butadiène présente un extrait sec de 50 % en poids. Il est obtenu par polymérisation en émulsion d'un mélange pondéral de 58 % de styrène et 42 % de butadiène. La granulométrie moyenne des particules de polymère mesurée à l'aide d'un granulomètre BROOKHAVEN® est de 0,12 µm. Sa surface est faiblement carboxylée : il présente une charge de surface égale à 30 microéquivalents de fonction -COOH / g de polymère.

10 10 (\*) Le nonyl phénol éthoxylé est commercialisé par Rhône-Poulenc sous le nom de Soprophor® BC10.

(\*\*\*) L'acide polyacrylique est commercialisé par la société Aldrich.

15 15 1 kg de cette émulsion est atomisé dans les conditions standards d'une colonne d'atomisation type NIRO® (115°C en entrée et 60°C en sortie). L'émulsion est coatomisée en présence d'une dispersion de kaolin de telles sorte que la quantité de kaolin dans le produit final est de 12 % en poids. Le produit final se présente sous la forme d'une poudre coulable formée de particules plutôt sphériques présentant les caractéristiques suivantes :

20 20 -la taille des particules est comprise entre 10 et 100 µm,  
 - l'extrait sec de la poudre est de 99 %.  
 - la composition en poids de la poudre sèche est la suivante :

	latex styrène/butadiène	70 %
	nonyl phénol éthoxylé	2 %
	acide polyacrylique	15 %
25	kaolin	12 %
	eau	1 %

30 30 Le produit atomisé se redisperse de manière spontanée dans l'eau à température ambiante. La taille moyenne des particules de l'émulsion obtenue, mesurée à l'aide d'un granulomètre BROOKHAVEN®, est de 0,13 µm.

## EXAMPLE 2

Dans un mélangeur, on prépare l'émulsion suivante :

35	<u>Composition</u>	<u>% en poids</u>
	latex styrène/butadiène	80
	nonyl phénol éthoxylé avec 30 motifs OE (*)	1,2
	acide polyacrylique (Mw = 2000)	8,8

eau	10
-----	----

(\*) Le nonyl phénol éthoxylé est commercialisé par Rhône-Poulenc.  
Les autres constituants sont les mêmes que dans l'exemple 1.

5

Ce mélange est atomisé à l'aide d'un dispositif BUCHI® avec une température d'entrée de 110°C et une température de sortie de 70°C.

La poudre obtenue après atomisation présente une dispersion spontanée dans l'eau. Le pseudo-latex obtenu présente une granulométrie identique à celle du latex de départ.

10

### EXEMPLE 3

Dans un mélangeur, on prépare l'émulsion suivante :

15

	<u>Composition</u>	<u>% en poids</u>
	latex styrène/butadiène	80
	nonyl phénol éthoxylé avec 10 motifs OE	1,2
	acide polyacrylique (*) (Mw = 5000)	17,6
20	eau	1,2

(\*) L'acide polyacrylique est commercialisé par la société Aldrich et est en solution à 50 % poids dans de l'eau.

Les autres constituants sont les mêmes que dans l'exemple 1.

25

Ce mélange est atomisé à l'aide d'un dispositif BUCHI® avec une température d'entrée de 110°C et une température de sortie de 70°C.

La poudre obtenue après atomisation présente une dispersion spontanée dans l'eau. Le pseudo-latex obtenu présente une granulométrie identique à celle du latex de départ.

30

### EXEMPLE 4

Dans un mélangeur, on prépare la composition suivante :

35

	<u>Composition</u>	<u>% en poids</u>
	latex styrène/butadiène	80
	nonyl phénol éthoxylé avec 10 motifs OE	1,2
	acide polyitaconique (*) (Mw = 2000)	8,8

eau

10

(\*) L'acide polyitaconique est commercialisé par la société Rhône-Poulenc.  
Les autres constituants sont les mêmes que dans l'exemple 1.

5

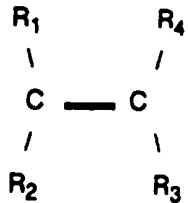
Ce mélange est atomisé de la même manière que dans l'exemple 1. On obtient une poudre qui se redisperse spontanément dans l'eau. Le pseudo-latex obtenu présente une granulométrie moyenne équivalente à celle du latex de départ.

10

**REVENDICATIONS**

1. Composition pulvérulente redispersable dans l'eau caractérisée en ce qu'elle comprend :
  - une poudre d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique,
  - au moins un tensio-actif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés,
  - au moins un composé hydrosoluble choisi parmi les polyélectrolytes appartenant à la famille des polyacides faibles.
2. Composition pulvérulente selon la revendication précédente caractérisée en ce que le polymère filmogène insoluble dans l'eau est choisi parmi les homopolymères vinylique ou acrylique, ou les copolymères acétate de vinyle, styrène/butadiène, styrène/acrylate, acrylate et styrène/butadiène/acrylate.
3. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère filmogène insoluble dans l'eau présente un taux d'acidité de surface d'au plus 100 microéquivalents de fonction -COOH par gramme de polymère.
4. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le tensio-actif non ionique est choisi parmi :
  - les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
  - les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
  - les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
  - les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
  - les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
  - les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
  - les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
  - les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
5. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé hydrosoluble est choisi parmi les polyélectrolytes de nature organique issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale suivante :

5



avec  $R_i$ , identiques ou différents, représentant H ou CH<sub>3</sub> ou CO<sub>2</sub>H ou (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CO<sub>2</sub>H avec n = 0 à 4.

- 10 6. Composition pulvérulente selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les polyélectrolytes présentent une masse moléculaire en poids inférieure à 20000 g/mole.
- 15 7. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'ils peuvent comprendre en outre au moins un tensio-actif supplémentaire ionique.
- 20 8. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en poudre de polymère filmogène est comprise entre 40 à 90 parties en poids dans la composition pulvérulente.
- 25 9. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de tensio-actif non ionique varie entre 1 et 20 parties en poids dans la composition pulvérulente.
- 10. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de composé hydrosoluble varie entre 7 et 50 parties en poids dans la composition pulvérulente.
- 30 11. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif non ionique et le ou les tensio-actifs supplémentaires est compris entre 5 et 10.
- 35 12. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif non ionique et le composé hydrosoluble est compris entre 30 / 70 et 10 / 90.

13. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il comprend en outre une charge minérale en poudre de granulométrie inférieure à 10 µm, de préférence inférieure à 3 µm.

5 14. Procédé de préparation de la composition pulvérulente telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que :

- on élimine l'eau d'une émulsion aqueuse constituée d'un polymère filmogène insoluble dans l'eau préparé par polymérisation en émulsion aqueuse et comportant au moins un tensio-actif non ionique, au moins un composé hydrosoluble et éventuellement au moins 10 un tensio-actif supplémentaire ou un agent anti-mottant,  
- et on pulvérise le résidu sec en une poudre de granulométrie désirée.

15 15. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'émulsion aqueuse présente un extrait sec compris entre 30 et 70 % en poids.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que le procédé choisi est le procédé par séchage/pulvérisation.

17. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que tout ou partie de 20 la charge minérale est ajoutée à l'étape de pulvérisation.

18. Pseudo-latex obtenu par redispersion dans l'eau de la composition pulvérulente telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13.

25 19. Utilisation des pseudo-latex définis à la revendication 18 et des compositions pulvérulentes telles que définies aux revendications 1 à 13, comme additifs à des liants hydrauliques, des adhésifs, des compositions de couchage du papier et des peintures.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/01640

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C08K5/06 C08L57/00 C09D5/02 C04B40/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K C04B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,94 05896 (BASF CORP.) 17 March 1994 see the whole document ---	1,18,19
X	EP,A,0 332 016 (BASF AG) 13 September 1989 see the whole document ---	1,18,19
A	ASTM Spec. Tech. Publ. (1993), STP 1176 (POLYMER-MODIFIED HYDRAULIC-CEMENT MIXTURES), pp 44-62. R.P. RANDALL et al.: "The influence of various polymeric XP000574588 materials on the physical properties of a cementitious patching compound" -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*A\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 January 1997	22.01.97
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentam 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  Glikman, J-F

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
**PCT/FR 96/01640**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9405896	17-03-94	US-A-	5262452	16-11-93
		US-A-	5252128	12-10-93
		US-A-	5258428	02-11-93
		EP-A-	0656987	14-06-95
		NO-A-	950851	03-03-95
		US-A-	5300542	05-04-94
		US-A-	5401786	28-03-95
<hr/>				
EP-A-332016	13-09-89	DE-A-	3807235	14-09-89
		AU-A-	3093489	07-09-89
		JP-A-	2006583	10-01-90
		US-A-	4971649	20-11-90
<hr/>				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Da. Je Internationale No  
PCT/FR 96/01640

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6 C08K5/06 C08L57/00 C09D5/02 C04B40/00															
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB															
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08K C04B C09D															
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche															
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)															
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Catégorie *</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">no. des revendications vues</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO,A,94 05896 (BASF CORP.) 17 Mars 1994 voir le document en entier ---</td> <td style="padding: 2px;">1,18,19</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP,A,0 332 016 (BASF AG) 13 Septembre 1989 voir le document en entier ---</td> <td style="padding: 2px;">1,18,19</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">ASTM Spec. Tech. Publ. (1993), STP 1176 (POLYMER-MODIFIED HYDRAULIC-CEMENT MIXTURES), pp 44-62. R.P. RANDALL et al.: "The influence of various polymeric XP000574588 materials on the physical properties of a cementitious patching compound" -----</td> <td style="padding: 2px;">1</td> </tr> </tbody> </table>				Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vues	X	WO,A,94 05896 (BASF CORP.) 17 Mars 1994 voir le document en entier ---	1,18,19	X	EP,A,0 332 016 (BASF AG) 13 Septembre 1989 voir le document en entier ---	1,18,19	A	ASTM Spec. Tech. Publ. (1993), STP 1176 (POLYMER-MODIFIED HYDRAULIC-CEMENT MIXTURES), pp 44-62. R.P. RANDALL et al.: "The influence of various polymeric XP000574588 materials on the physical properties of a cementitious patching compound" -----	1
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vues													
X	WO,A,94 05896 (BASF CORP.) 17 Mars 1994 voir le document en entier ---	1,18,19													
X	EP,A,0 332 016 (BASF AG) 13 Septembre 1989 voir le document en entier ---	1,18,19													
A	ASTM Spec. Tech. Publ. (1993), STP 1176 (POLYMER-MODIFIED HYDRAULIC-CEMENT MIXTURES), pp 44-62. R.P. RANDALL et al.: "The influence of various polymeric XP000574588 materials on the physical properties of a cementitious patching compound" -----	1													
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe													
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou être utilisé pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets															
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  10 Janvier 1997		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  22.01.97													
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Glikman, J-F													

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

De. de Internationale No  
PCT/FR 96/01640

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9405896	17-03-94	US-A- 5262452 US-A- 5252128 US-A- 5258428 EP-A- 0656987 NO-A- 950851 US-A- 5300542 US-A- 5401786	16-11-93 12-10-93 02-11-93 14-06-95 03-03-95 05-04-94 28-03-95
EP-A-332016	13-09-89	DE-A- 3807235 AU-A- 3093489 JP-A- 2006583 US-A- 4971649	14-09-89 07-09-89 10-01-90 20-11-90